

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06258817 A**(43) Date of publication of application: **16.09.94**

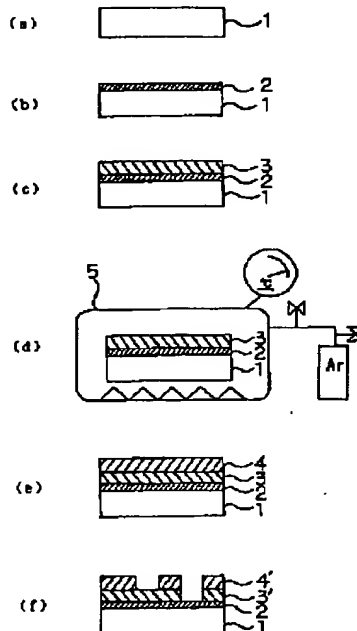
(51) Int. Cl.

**G03F 1/08**  
**H01L 21/027**
(21) Application number: **05045173**(71) Applicant: **TOPPAN PRINTING CO LTD**(22) Date of filing: **05.03.93**(72) Inventor: **HAYASHI KENTA**
**(54) PHASE SHIFT MASK AND BLANK TO BE USED  
FOR THE SAME AND THEIR PRODUCTION**
**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide the phase shift mask which has high reliability as the phase shift mask for an exposure device using i rays and KrF excimer laser as light sources at the time of using the phase shift mask using a silicon oxide film as a phase shift layer and enables the effective utilization of energy for exposure and the blank to be used for this mask and process for production of such mask and blank.

**CONSTITUTION:** A phase shift film has at least a transparent substrate 1 and the phase shift layer 3 consisting of oxide of silicon. The phase shift layer 3 of this phase shift mask is subjected to a heat treatment under a reduced pressure, more preferably under the reduced pressure and in an inert gaseous atmosphere after formation of the phase shift layer 3.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-258817

(43)公開日 平成6年(1994)9月16日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 F 1/08

H 0 1 L 21/027

識別記号

A 7369-2H

7352-4M

7352-4M

庁内整理番号

F I

H 0 1 L 21/ 30

3 0 1 P

3 1 1 W

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平5-45173

(22)出願日

平成5年(1993)3月5日

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 林 健太

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

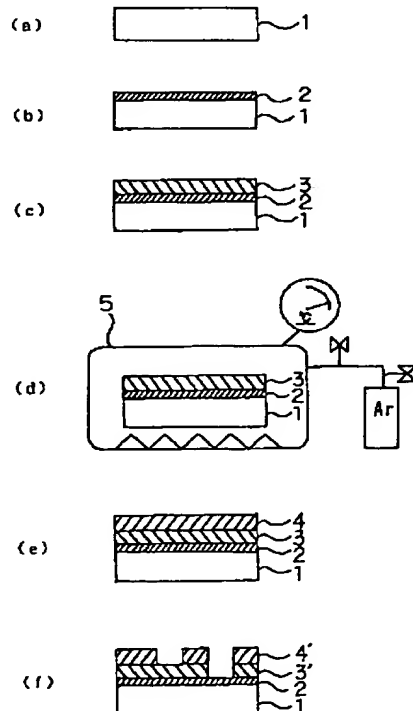
(54)【発明の名称】 位相シフトマスクおよびそれに用いるブランクならびにそれらの製造方法

(57)【要約】

(修正有)

【目的】酸化珪素膜を位相シフト層として有する位相シフトマスクを使用する際に、i線並びにKrFエキシマレーザを光源とする露光装置用として、信頼性が高く、且つKrFエキシマレーザの場合に露光エネルギーを有効に利用することが可能であること、以上を満たす位相シフトマスクおよびそれに用いるブランクならびにそれらの製造方法を提供する。

【構成】透明基板1と、シリコンの酸化物からなる位相シフト層3とを少なくとも備えた位相シフトマスクにおいて、該位相シフト層3が、該位相シフト層3の形成後に、減圧下で、より好ましくは減圧下で且つ不活性ガス雰囲気下で、加熱処理されていることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】透明基板と、シリコンの酸化物からなる位相シフト層とを少なくとも備えた位相シフトマスクにおいて、該位相シフト層が、該位相シフト層の形成後に減圧下で加熱処理されていることを特徴とする位相シフトマスク。

【請求項2】前記加熱処理が、減圧下で且つ不活性ガス雰囲気下で行なわれたことを特徴とする請求項1記載の位相シフトマスク。

【請求項3】透明基板と、シリコンの酸化物からなる位相シフト層とを、少なくとも備えた位相シフトマスクに用いるブランクにおいて、該位相シフト層が、該位相シフト層の形成後に減圧下で加熱処理されていることを特徴とする位相シフトマスクに用いるブランク。

【請求項4】前記加熱処理が、減圧下で且つ不活性ガス雰囲気下で行なわれたことを特徴とする請求項3記載の位相シフトマスクに用いるブランク。

【請求項5】透明基板上に、少なくともシリコンの酸化物からなる位相シフト層を設け、該位相シフト層をパターン化することを特徴とする位相シフトマスクの製造方法において、該位相シフト層の形成後に、減圧下で加熱を行なうことを特徴とする位相シフトマスクの製造方法。

【請求項6】前記加熱処理を、減圧下で且つ不活性ガス雰囲気下で行なうことを特徴とする請求項5記載の位相シフトマスクの製造方法。

【請求項7】透明基板上に、少なくともシリコンの酸化物からなる位相シフト層を設け、該位相シフト層をパターン化することを特徴とする位相シフトマスクに用いるブランクの製造方法において、該位相シフト層の形成後に、減圧下で加熱を行なうことを特徴とする位相シフトマスクに用いるブランクの製造方法。

【請求項8】前記加熱処理を、減圧下で且つ不活性ガス雰囲気下で行なうことを特徴とする請求項7記載の位相シフトマスクに用いるブランクの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えばLSI、VLSI等々の半導体集積回路に代表されるような極めて微細なパターンを、フォトファブ리케이션を応用して形成する際に、投影露光装置に装填され原画として使用されるいわゆるフォトマスクとその製造に用いるブランクそしてそれらの製造方法に係り、特にはいわゆる位相シフト技術を応用したものに關する。

## 【0002】

【従来の技術】従来のフォトマスクは、単に投影露光光に対する透過部と遮光部とからなりパターンを有しているだけであり、これでは、極めて接近し隣接したパターンを解像しようとする際には、マスクの透過部から漏れた光が互いに干渉し合い、解像不良を起こすという問題

が生じていた。そこで、隣接しているパターンを透過する投影露光光の位相を180度反転し、微細パターンの解像性を向上させる位相シフト技術を用いた位相シフトマスクが開発され注目されている。すなわち、位相シフトマスクでは、隣接する開口部の片側に位相シフト部を設けることにより、透過光が回折し干渉し合う際、位相が反転しているために境界部の光強度は逆に弱め合い、強度ゼロになり、その結果転写パターンは分離解像する。この関係は焦点位置の前後でも成り立っているため、たとえ焦点が多少ずれていても従来法よりは解像度は向上し、焦点深度の余裕が改善される。

【0003】従来の位相シフトマスクとしては、透明ガラス基板上に、エッチングストッパー層、位相シフト層および遮光層を設けたものが知られているが、このエッチングストッパー層にはアルミナ、酸化スズ等、位相シフト層には酸化珪素等、遮光層にはクロム等の材質がそれぞれ使用されていた。一方、このような位相シフトマスクを用いてシリコンウェハ等に縮小投影露光を行なうための露光装置（ステッパ）の光源として、従来はg線（波長436nm）およびi線（波長365nm）が使用されていたが、近年の半導体素子の著しい高密度化に伴って、より一層のパターンの微細化が要求されるようになり、露光装置の光源も従来のものから、より短波長の光であるKrFエキシマレーザー（波長248nm）の使用が検討されてきている。

【0004】ところで、従来の位相シフトマスクの位相シフト層は、単にスパッタリング法を用いて酸化珪素膜を形成することにより作製していた。しかしながら、この酸化珪素膜は前記KrFエキシマレーザーを照射した場合には、波長650nm付近にピークを有するルミネセンスを発していた。

【0005】これは、理論的に述べると、光を前記酸化珪素膜に照射することによりルミネセンスが発生するということは、前記酸化珪素膜自体に構造欠陥があるために光のエネルギーが吸収されて、電子が価電子帯から禁制帯をぬけて伝導帯まで励起され、しかる後に自然放出によりルミネセンスを発しながら価電子帯まで落ちてくる事によるものであり、これは露光のために費やそうとした光のエネルギーはルミネセンスの発生のために損失してしまう事になる。ちなみに、波長650nm付近にピークを有する前記ルミネセンスの原因は、平成3年電気学会全国大会予稿集S、4-5（大木、長沢 著）にも記載の如く、

【0006】 $\equiv \text{Si}-\text{O} \cdot$

【0007】なる $\text{SiO}_2$ 構造欠陥にあり、NBOHC (Non Bridging Oxygen Hole Center) といわれている。

【0008】つまり、単なる酸化珪素膜を位相シフト層として有する従来の位相シフトマスクは、KrFエキシマレーザーに対しルミネセンスを発してしまうが、この

ことはとりもなおさず、その結果として投影露光光のエネルギーが損失され露光に寄与すべきエネルギーが減少させられていたことになる。したがって、前記従来の位相シフトマスクではKrFエキシマレーザーを投影露光光源とするステップに対しては、位相シフトマスクとしての本来の露光性能が発揮できないという問題につながっていた。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記従来の問題点に鑑みなされたものであり、その目的とするところは、酸化珪素膜を位相シフト層として有する位相シフトマスクをフォトリソレーションに使用する際に、i線を光源とするステップ等の露光装置用の位相シフトマスクおよびそのブランクとして信頼性の高いものをえることが出来、さらには投影露光光源がKrFエキシマレーザーであっても、露光エネルギーを有効に利用することが出来ること、以上を満たす位相シフトマスクおよびそれに用いるブランクならびにそれらの製造方法を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために本発明が提供する手段とは、すなわち、透明基板と、シリコンの酸化物からなる位相シフト層とを少なくとも備えた位相シフトマスクにおいて、前記位相シフト層が、前記位相シフト層の形成後に減圧下で加熱処理されていることを特徴とする位相シフトマスクである。

【0011】そして好ましくは、前記加熱処理が、減圧下で且つ不活性ガス雰囲気下で行なわれたことを特徴とする前記の位相シフトマスクである。

【0012】または、透明基板と、シリコンの酸化物からなる位相シフト層とを、少なくとも備えた位相シフトマスクに用いるブランクにおいて、前記位相シフト層が、前記位相シフト層の形成後に減圧下で加熱処理されていることを特徴とする位相シフトマスクに用いるブランクである。

【0013】そして好ましくは、前記加熱処理が、減圧下で且つ不活性ガス雰囲気下で行なわれたことを特徴とする前記の位相シフトマスクに用いるブランクである。

【0014】あるいは、透明基板上に、少なくともシリコンの酸化物からなる位相シフト層を設け、前記位相シフト層をパターン化することを特徴とする位相シフトマスクの製造方法において、前記位相シフト層の形成後に、減圧下で加熱を行なうことを特徴とする位相シフトマスクの製造方法である。

【0015】そして好ましくは、前記加熱処理を、減圧下で且つ不活性ガス雰囲気下で行なうことを特徴とする前記の位相シフトマスクの製造方法である。

【0016】そして、透明基板上に、少なくともシリコンの酸化物からなる位相シフト層を設け、前記位相シフト層をパターン化することを特徴とする位相シフトマ

スクに用いるブランクの製造方法において、前記位相シフト層の形成後に、減圧下で加熱を行なうことを特徴とする位相シフトマスクに用いるブランクの製造方法である。

【0017】そして好ましくは、前記加熱処理を、減圧下で且つ不活性ガス雰囲気下で行なうことを特徴とする前記の位相シフトマスクに用いるブランクの製造方法である。

【0018】尚、いわゆる位相シフトマスクもしくはそれに用いるブランクとしては、各様の層構成が公知であるが、本発明は前記の如く、シリコンの酸化物からなる位相シフト層を有するものであれば、いずれの層構成であっても好ましい適応ができる。

【0019】つまり、透明基板上にエッチングストップ層、シリコンの酸化物からなる位相シフト層そして遮光層をこの順に有する位相シフトマスクもしくはそれに用いるブランクもその一例である。尚、これらシリコンの酸化物からなる位相シフト層や遮光層をパターン化する工程は、減圧下（あるいは同時に不活性ガス雰囲気下）で加熱処理する工程の前後いずれでも構わない。

【0020】あるいは、透明基板上に、パターン化された遮光層とシリコンの酸化物からなる位相シフト層とをこの順に有する位相シフトマスクもしくはそれに用いるブランクも好ましい一例である。やはり、シリコンの酸化物からなる位相シフト層をパターン化する工程は、減圧下（あるいは同時に不活性ガス雰囲気下）で加熱する工程の前後いずれでも構わない。

【0021】あるいは、透明基板上に、エッチングストップ層とシリコンの酸化物からなる位相シフト層とをこの順に有する位相シフトマスクもしくはそれに用いるブランクも好ましい一例である。尚、このシリコンの酸化物からなる位相シフト層をパターン化する工程は、やはり減圧下（あるいは同時に不活性ガス雰囲気下）で加熱処理する工程の前後いずれでも構わない。

【0022】それから、透明基板上に、投影露光光に対して半透明な層とシリコンの酸化物からなる位相シフト層とをこの順に有する位相シフトマスクもしくはそれに用いるブランクも好ましい一例である。やはり、これら半透明な層や位相シフト層をパターン化する工程は、減圧下（あるいは同時に不活性ガス雰囲気下）で加熱処理する工程の前後いずれでも構わない。

【0023】そして、透明基板上に、エッチングストップ層、シリコンの酸化物からなる位相シフト層、投影露光光に対し半透明な層をこの順に有する位相シフトマスクもしくはそれに用いるブランクも好ましい一例である。やはり、これら位相シフト層や半透明な層をパターン化する工程は、減圧下（あるいは同時に不活性ガス雰囲気下）で加熱処理する工程の前後いずれでも構わない。

【0024】以下、図面を参照した補足を加えなが

5

ら、本発明をさらに詳細に説明する。

【0026】(図1)は本発明に係わる一実施例を断面図を用いて示したものである。この構成は、透明基板1上に、エッチングストッパー層2、そして位相シフト層3、をこの順に成膜し、その後ルミネセンス低減のための加熱処理を行ない、しかる後に遮光層4を成膜する。尚、位相シフト層3、遮光層4はそれぞれ選択的に除去され、所定のパターンに形成されている。ここで、

(図1(d))に示す加熱処理は、遮光層4の成膜後に遮光パターン4'を形成した後か、または遮光層4の成膜後に遮光パターン4'および位相シフトパターン3'を形成した後のいずれで行なってもよい。

【0026】また、(図2)は本発明に係わる別の一実施例を断面図を用いて示したものである。この構成は、透明基板1上に、遮光層4を選択的に除去したパターンすなわち遮光パターン4'を形成してから位相シフト層3を成膜し、しかる後にルミネセンス低減のための加熱処理を行ない、その後位相シフトパターン3'を形成するものである。ここで(図2(e))に示す加熱処理は、位相シフト層3を成膜し位相シフトパターン3'を形成した後に行なってもよい。

【0027】(図3)は本発明に係わる別の一実施例を断面図を用いて示したものである。透明基板1上に、エッチングストッパー層2、位相シフト層3を順に成膜し、しかる後にルミネセンス低減のための加熱処理を行ない、その後遮光層4を成膜して位相シフトマスクに用いるブランクを製造している。

【0028】(図4)は本発明の位相シフトマスクおよびその製造法の一実施例の構成を示す断面図である。

(図4)より明らかなように、本実施例の構成は、透明基板1上に、エッチングストッパー層2、位相シフト層3、を順に成膜し、その後ルミネセンス低減のための加熱処理を行なう。その後、位相シフト層3は部分的に除去され所定のパターン状に形成される。ここで(図4

(d))に示す加熱処理は、位相シフトパターン3'を形成した後に行なってもよい。

【0029】(図5)は本発明の位相シフトマスクおよびその製造法の別の実施例の構成を示す断面図である。本実施例の構成は、透明基板1上に投影露光光に対し半透明な層6が形成され、位相シフト層3を成膜した後にルミネセンス低減のための加熱処理を行ない、その後位相シフトパターン3'およびパターン化された投影露光光に対し半透明な層6'を形成するというものである。ここで(図5(d))に示す加熱処理は、位相シフト層3成膜後に位相シフトパターン3'を形成した後あるいは位相シフト層3成膜後に位相シフトパターン3'およびパターン化された投影露光光に対し半透明な層6'の形成後に行なってもよい。

【0030】(図6)は本発明の位相シフトマスクの製造法の別の一実施例の構成を示す断面図であるが、透明

6

基板1上に、エッチングストッパー層2、位相シフト層3を順に成膜し、ルミネセンス低減のための加熱処理を行なった後、投影露光光に対し半透明な層6を成膜し、パターン化された投影露光光に対し半透明な層6'、位相シフトパターン3'を形成するというものである。

【0031】(図7)は本発明の位相シフトマスクブランクの製造法の一実施例の構成を示す断面図であるが透明基板1上に、エッチングストッパー層2、位相シフト層3、を順に成膜し、その後ルミネセンス低減のための加熱処理を行なうというものである。

【0032】(図8)は本発明の位相シフトマスクブランクの製造法の別の一実施例の構成を示す断面図であるが本実施例の構成は、透明基板1上に投影露光光に対し半透明な層6が形成され、位相シフト層3を成膜した後にルミネセンス低減のための加熱処理を行なうというものである。

【0033】(図9)は本発明の位相シフトマスクブランクの製造法の別の一実施例の構成を示す断面図であるが、透明基板1上に、エッチングストッパー層2、位相シフト層3を順に成膜し、ルミネセンス低減のための加熱処理を行なった後、投影露光光に対し半透明な層6を成膜するというものである。

【0034】投影露光光に対し半透明な層6は、主にクロム、窒化シリコンなどを成分とする金属化合物からなる(これは当業者間では一般的でもある)。また、投影露光光であるKrFエキシマレーザーの波長248nmおよびi線の波長365nmでの前記半透明な層6の透過率に関しては、透明な領域の投影露光光の透過率を100%とした場合に、半透明な層6の透過率は1乃至50%の範囲である。

【0035】そして前記条件で投影露光光に対し半透明な層6は位相シフトマスク中に少なくとも1層はあり、さらに他にも透明な層を含む複合された層構成であってもよい。そしてこの層全体として半透明であり、その膜厚は次式、すなわち、

$$\sum_{k=1}^m \{ (n_k - 1) d_k \} = \phi \lambda$$

を満たすことが要件である。

【0036】ここで、 $d_k$ 、 $n_k$ は前記投影露光光に対し半透明な層6を構成するk番目の膜についてのそれぞれ厚さと屈折率である。また、mは前記投影露光光に対し半透明な層6を構成する膜の数、 $\lambda$ は投影露光光の波長(nm)である。そして $\phi$ に関しては、 $3/4 \geq \phi \geq 1/4$ である。特に、透過する投影露光光に対して、透明な領域との間で相対的に前記の位相差を生じればよい。また透過する投影露光光に対して半透明な層6は、パターンニングが施しやすいものであることが好ましい。

【0037】ここで、透明基板1の材料としては、光学

的透明性と支持体としての剛性とを有し且つ熱膨張係数も低い材料であれば任意に選択して良く、例えば石英ガラス、水晶等が一般に多用されている。その厚みは、0.09インチ(約2.3mm)乃至0.25インチ(約6.35mm)程度のものが等業者の間で広く用いられるが、本発明に関してはこの厚みは勿論のこと、これら以外の厚みであっても好ましく適応できる。

【0038】エッチングストッパー層2は、位相シフト層3をエッチングする際に下地である透明基板1までもがエッチングされてしまうことを防止する役割を持つ。尚、その厚さについては、特に厳密に数値限定する理由はなく、本発明の構成上からも特に限定はしない。但し、あまりに薄すぎると下地である透明基板1へのエッチングの進行を防止しにくくなるが、同時に一方では、出来るだけ薄い方が成膜時間が短くて済み且つ得られる透明性も高くなる(厚いと透明性は低下する)という事情がある。従って、一般には50乃至200nm程度の厚さが望ましい。

【0039】さて、位相シフト層3としては、通常はシリコンの酸化物からなる透明材料等が用いられる。位相シフト層3は、前述の如く、透過する投影露光の位相を180度反転させるためのものであり、そのためには位相シフト層3の膜厚を透過光が180度の位相差を持つようにするべく設定する必要がある。

【0040】このときの条件は以下の式、すなわち、
$$d = \lambda / \{ 2(n - 1) \}$$

で与えられる。尚、ここでnは位相シフト層3の屈折率、 $\lambda$ は投影露光源の波長(nm)、dは位相シフト層3の膜厚(nm)である。例えば、nを1.47(材質:SiO<sub>2</sub>)、 $\lambda$ を248nm(KrFエキシマレーザの波長)とすると、位相シフト層の膜厚は約250nmと与えられる。

【0041】それから、遮光層4は、公知技術と同様に一般に主にクロム、シリコンなどを成分とする金属化合物からなり、KrFエキシマレーザの波長248nmおよびi線の波長365nmに対して十分な遮光性が得られることと、またパターンニングを施すことが出来ることが要件であり、さらにはなるべくパターンニングを施し易いほうが好ましい。また遮光層4の上方、または下方、あるいは上下方に反射防止のための層を設けて良く、これによりさらに好ましいフォトファブリケーションが実施できることは公知技術と同様である。

【0042】また、透明基板1上に、エッチングストッパー層2、遮光層4そして反射防止層5のそれぞれの薄膜を形成する方法としては、スパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法、あるいはCVD法等を始めとする従来公知の技術を適宜採用することが出来る。

【0043】それから、位相シフト層3はスパッタリング法を用いて成膜する。より具体的に述べると、酸素ガ

スかあるいは酸素ガスとアルゴンガスとを混合させて、ターゲットにはSiかあるいはSiO<sub>2</sub>を使用して、スパッタリングチャンバ内でプラズマを発生させて成膜を行なう。

【0044】位相シフト層の成膜後の加熱処理は減圧が可能なチャンバ内で行なう。この際、本発明の効果をより高めるためには化学的に不活性なガスを導入させることが好ましく、このため化学的に不活性なガスを導入出来るチャンバが望ましい。そして、前記化学的に不活性なガスとしては、アルゴンガス、ヘリウムガス、クリプトンガス等が挙げられる。

【0045】チャンバ内の真空度については、例えば化学的に活性な酸素等の残留ガスが前記位相シフト層と反応しないように、出来るだけ高真空であることが望ましい。また、前記化学的に不活性なガスを導入する際にも、同様の理由から、導入前にチャンバ内を予め十分な高真空に設定しておいてから導入する方が望ましい。好ましくは、前記位相シフト層を成膜する際に排気操作を行なう際の背圧程度の真空度である。

【0046】本発明に係わる加熱処理は、前記位相シフト層中の余分な酸素を位相シフト層からチャンバ内へと遊離させる目的で行なうものであり、加熱処理のために基板の平面度が悪くなったり遮光膜が変質したりするほど高温でなければ良い。より好ましい温度範囲としては、おおよそ200乃至400℃である。

【0047】位相シフトパターン3'および遮光パターン4'を形成する方法についても、特に限定する理由はなく、電子線描画と現像によりレジストパターンを形成した後にウェットエッチングあるいはドライエッチングなどを施すことにより達成できるが、これ以外でも差し支えは無い。公知のフォトリソグラフィの手法は勿論任意に採用することが出来る。

【0048】

【作用】本発明は、発明者が実験を踏まえつつ鋭意研究を重ねた結果に基づくものであり、位相シフト層を成膜した後に減圧下で(あるいは同時に不活性ガス雰囲気下で)加熱処理を行なうことにより、KrFエキシマレーザを照射しても波長650nmにピークを有するルミネセンスが発生しなくなることが確認されている。

【0049】これの正確で詳細な原因やメカニズムは、今のところ判明してはいないが、次のように推測される。すなわち、このことはつまり、本発明による処理を行なうことによって、位相シフト層内に存在していた構造欠陥が解消されると考えられる。結局は、本発明によると、KrFエキシマレーザの露光のためのエネルギーが、ルミネセンス発生を抑止(もしくは低減)することが出来るために、無駄に損失していた露光のためのエネルギーを有効に利用出来ることになる。

【0050】

【実施例】

<実施例1>洗浄済みの6インチ角、0.25インチ厚のフォトマスク用石英基板1上にRFマグネトロンスパッタリング法でエッチングストッパー層2としてアルミナ膜を約20nmの厚さに成膜した。(図1参照)

【0051】次に、RFマグネトロンスパッタリング法を用いて、ターゲットをSiO<sub>2</sub>、アルゴンと酸素の流量比30/70、そしてパワー100Wの下で成膜を行なった。位相シフト層3として、酸化珪素膜を約250nmの厚さに成膜した。成膜時の背圧は約2.0×10<sup>-4</sup>Pa、そしてスパッタリング圧は約2.0×10<sup>-1</sup>Paであった。

【0052】この後、(図12)に示すように、前記基板の酸化珪素膜の部分にKrFエキシマレーザーを80Hz、約30mJ/cm<sup>2</sup>で照射したところ、(図10)に示すように波長650nmにピークを持つルミネセンスが観察された。

【0053】次に、前記基板を真空チャンバ5内に入れて内部を約2.0×10<sup>-4</sup>Paの真空度にし、その後チャンバ中に化学的に不活性なアルゴンガスを約20SCM流しながら300℃で1時間の加熱を行なった。この時の真空度は約2.0×10<sup>-1</sup>Paであった。

【0054】この後、前記基板をチャンバから取りだし、再度(図12)に示すようにKrFエキシマレーザーを80Hz、約30mJ/cm<sup>2</sup>で照射したところ、(図11)に示すように、波長650nmにピークを持つルミネセンスはほぼ完全に消滅し、しかも新たに他の波長でピークを持つルミネセンスは発生しなかった。

【0055】この後、この位相シフター層3上に遮光膜4としてクロム膜をDCスパッタリング法で約100nm成膜し、遮光パターン4'、位相シフトパターン3'を形成し(図1(e))に示すようなルミネセンスの発生しない位相シフトマスクが完成した。

【0056】<実施例2>洗浄済みの6インチ角、0.25インチ厚のフォトマスク用石英基板1上にDCスパッタリング法で遮光層4としてクロム膜を約100nm成膜し、その後遮光パターン4'を形成した。(図2参照)

【0057】次に、前記同様の処理により、位相シフト層3として酸化珪素膜を約250nm成膜した。

【0058】この後、(図12)に示すように、この膜にKrFエキシマレーザーを80Hz、約30mJ/cm<sup>2</sup>で照射したところ、(図10)に示すものと同様に波長650nmにピークを持つルミネセンスが観察された。

【0059】次にこの膜を真空チャンバ5に入れ、チャンバ内を約2.0×10<sup>-4</sup>Paの真空度にし、その後チャンバ中に化学的に不活性なアルゴンガスを約20SCM流しながら300℃で1時間ほど加熱を行なった。この時の真空度は約2.0×10<sup>-1</sup>Paであった。

【0060】この後、この膜をチャンバから取りだし、

再度(図12)に示すように、KrFエキシマレーザーを80Hz、約30mJ/cm<sup>2</sup>で照射したところ、

(図11)に示すものと同様に波長650nmにピークを持つルミネセンスはほぼ完全に消滅し、しかも新たに他の波長でピークを持つルミネセンスは発生しなかった。

【0061】この後、位相シフトパターン3'を形成し(図2(f))に示すようなルミネセンスの発生しない位相シフトマスクが完成した。

10 【0062】<実施例3>洗浄済みの6インチ角、0.25インチ厚のフォトマスク用石英基板1上にRFマグネトロンスパッタリング法でエッチングストッパー層2としてアルミナ膜を約20nm成膜した。(図3参照)

【0063】次に、前記同様の処理により、位相シフト層3として酸化珪素膜を約250nm成膜した。

20 【0064】この後、(図12)に示すように、この膜にKrFエキシマレーザーを80Hz、約30mJ/cm<sup>2</sup>で照射したところ、(図10)に示すものと同様に波長650nmにピークを持つルミネセンスが観察された。

【0065】次にこの膜を真空チャンバ5に入れチャンバ内を約2.0×10<sup>-4</sup>Paの真空度にし、その後チャンバ中に化学的に不活性なアルゴンガスを約20SCM流しながら300℃で1時間ほど加熱を行なった。この時の真空度は約2.0×10<sup>-1</sup>Paであった。

【0066】この後、この膜をチャンバから取りだし、再度(図12)に示すように、KrFエキシマレーザーを80Hz、約30mJ/cm<sup>2</sup>で照射したところ、

30 (図11)に示すように波長650nmにピークを持つルミネセンスはほぼ完全に消滅し、しかも新たに他の波長でピークを持つルミネセンスは発生しなかった。

【0067】この後DCスパッタリング法で遮光膜4としてクロム膜をこの位相シフト層3上に約100nm成膜しルミネセンスの発生しない位相シフトマスクブランが完成した。(図3(e))

【0068】<実施例4>洗浄済みの6インチ角で0.25インチ厚のフォトマスク用石英基板1上に、従来から用いられている方法でエッチングストッパー層2としてアルミナ膜を約20nm成膜した。(図4参照)

40 【0069】次に、前記同様の処理により、位相シフト層3として酸化珪素膜を約250nm成膜した。

【0070】この後、(図12)に示すように、この膜にKrFエキシマレーザーを80Hz、約30mJ/cm<sup>2</sup>で照射したところ、(図10)に示すものと同様の波長650nmにピークを持つルミネセンスが観察された。

【0071】次にこの膜を真空チャンバ5に入れチャンバ内を約2.0×10<sup>-4</sup>Pa、の真空度にし、その後チャンバ中に化学的に不活性なアルゴンガスを約20SCM流しながら300℃で1時間ほど加熱を行なった。



この時の真空度は約  $2.0 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  であった。

【0072】この後、この膜をチャンバから取りだし、再度 (図12) に示すように、KrFエキシマレーザを  $80 \text{ Hz}$ 、約  $30 \text{ mJ/cm}^2$  で照射したところ、

(図11) に示すものと同様な波長  $650 \text{ nm}$  にピークを持つルミネセンスはほぼ完全に消滅し、しかも新たに他の波長でピークを持つルミネセンスは発生しなかった。

【0073】この後、通常の方法で位相シフトパターン3'を形成し (図4(e)) に示すようなルミネセンスの発生しない位相シフトマスクが完成した。

【0074】<実施例5>洗浄済みの6インチ角、0.25インチ厚のフォトリソ用石英基板1上に、従来から用いられている方法で投影露光光に対する半透明な層6としてクロム膜を約  $35 \text{ nm}$  形成した。(図5参照)

【0075】次に、前記同様の処理により、位相シフト層3として酸化珪素膜を約  $250 \text{ nm}$  成膜した。

【0076】この後、(図12) に示すように、この膜にKrFエキシマレーザを  $80 \text{ Hz}$ 、約  $30 \text{ mJ/cm}^2$  で照射したところ、やはり (図10) に示すものと同様の波長  $650 \text{ nm}$  にピークを持つルミネセンスが観察された。

【0077】次にこの基板を真空チャンバ5に入れ、チャンバ内を約  $2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  の真空度にし、その後チャンバ中に化学的に不活性なアルゴンガスを約  $20 \text{ SCCM}$  流しながら  $300^\circ\text{C}$  で1時間ほど加熱を行なった。この時の真空度は約  $2.0 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  であった。

【0078】この後、この膜をチャンバから取りだし、再度 (図12) に示すように、KrFエキシマレーザを  $80 \text{ Hz}$ 、約  $30 \text{ mJ/cm}^2$  で照射したところ、

(図11) に示すものと同様な波長  $650 \text{ nm}$  にピークを持つルミネセンスはほぼ完全に消滅し、しかも新たに他の波長でピークを持つルミネセンスは発生しなかった。

【0079】この後通常の方法で、位相シフトパターン3'、投影露光光に対し半透明な層6としてクロム膜を約  $35 \text{ nm}$  形成し、パターン化された投影露光光に対し半透明な層6'を形成して (図5(e)) に示すようなルミネセンスの発生しない位相シフトマスクが完成した。

【0080】<実施例6>やはり、洗浄済みの6インチ角、0.25インチ厚のフォトリソ用石英基板1上に従来から用いられている方法でエッチングストッパー層2としてアルミナ膜を約  $20 \text{ nm}$  成膜した。(図6参照)

【0081】次に前記同様の処理を行い、位相シフト層3として酸化珪素膜を約  $250 \text{ nm}$  で成膜した。

【0082】この後、(図12) に示すように、この膜にKrFエキシマレーザを  $80 \text{ Hz}$ 、約  $30 \text{ mJ/cm}^2$  で照射したところ、やはり (図10) に示すものと

同様の波長  $650 \text{ nm}$  にピークを持つルミネセンスが観察された。

【0083】次にこの基板を真空チャンバ5に入れ、チャンバ内を約  $2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  の真空度にし、その後チャンバ中に化学的に不活性なアルゴンガスを約  $20 \text{ SCCM}$  流しながら  $300^\circ\text{C}$  で1時間ほど加熱を行なった。この時の真空度は約  $2.0 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  であった。

【0084】この後、この膜をチャンバから取りだし、再度 (図12) に示すように、KrFエキシマレーザを  $80 \text{ Hz}$ 、約  $30 \text{ mJ/cm}^2$  で照射したところ、

(図11) に示すものと同様な波長  $650 \text{ nm}$  にピークを持つルミネセンスはほぼ完全に消滅し、しかも新たに他の波長でピークを持つルミネセンスは発生しなかった。

【0085】この後通常の方法で、投影露光光に対し半透明な層6としてクロム膜を約  $35 \text{ nm}$  形成し、通常の方法でパターン化された投影露光光に対し半透明な層6'、位相シフトパターン3'を形成し (図6(f)) に示すようなルミネセンスの発生しない位相シフトマスクが完成した。

【0086】<実施例7>やはり、洗浄済みの6インチ角、0.25インチ厚のフォトリソ用石英基板1上に従来から用いられている方法でエッチングストッパー層2としてアルミナ膜を約  $20 \text{ nm}$  成膜した。(図7参照)

【0087】次に前記同様の処理を行い、位相シフト層3として酸化珪素膜を約  $250 \text{ nm}$  で成膜した。

【0088】この後、(図12) に示すように、この膜にKrFエキシマレーザを  $80 \text{ Hz}$ 、約  $30 \text{ mJ/cm}^2$  で照射したところ、やはり (図10) に示すものと同様の波長  $650 \text{ nm}$  にピークを持つルミネセンスが観察された。

【0089】次にこの基板を真空チャンバ5に入れ、チャンバ内を約  $2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  の真空度にし、その後チャンバ中に化学的に不活性なアルゴンガスを約  $20 \text{ SCCM}$  流しながら  $300^\circ\text{C}$  で1時間ほど加熱を行なった。この時の真空度は約  $2.0 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  であった。

【0090】この後、この膜をチャンバから取りだし、再度 (図12) に示すように、KrFエキシマレーザを  $80 \text{ Hz}$ 、約  $30 \text{ mJ/cm}^2$  で照射したところ、

(図11) に示すものと同様な波長  $650 \text{ nm}$  にピークを持つルミネセンスはほぼ完全に消滅し、しかも新たに他の波長でピークを持つルミネセンスは発生しなかった。その結果、(図7(e)) に示すようなルミネセンスの発生しない位相シフトマスクが完成した。

【0091】<実施例8>やはり、洗浄済みの6インチ角、0.25インチ厚のフォトリソ用石英基板1上に従来から用いられている方法で投影露光光に対し半透明な層6としてクロム膜を約  $35 \text{ nm}$  形成した。

【0092】次に前記同様の処理を行い、位相シフト層

3として酸化珪素膜を約250nmで成膜した。

【0093】この後、(図12)に示すように、この膜にKrFエキシマレーザを80Hz、約30mJ/cm<sup>2</sup>で照射したところ、やはり(図10)に示すものと同様の波長650nmにピークを持つルミネセンスが観察された。

【0094】次にこの基板を真空チャンバ5に入れ、チャンバ内を約2.0×10<sup>-4</sup>Paの真空度にし、その後チャンバ中に化学的に不活性なアルゴンガスを約20SCCM流しながら300℃で1時間ほど加熱を行なった。この時の真空度は約2.0×10<sup>-1</sup>Paであった。

【0095】この後、この膜をチャンバから取りだし、再度(図12)に示すように、KrFエキシマレーザを80Hz、約30mJ/cm<sup>2</sup>で照射したところ、

(図11)に示すものと同様な波長650nmにピークを持つルミネセンスはほぼ完全に消滅し、しかも新たに他の波長でピークを持つルミネセンスは発生しなかった。その結果、(図8(e))に示すようなルミネセンスの発生しない位相シフトマスクブランクが完成した。

【0096】<実施例9>やはり、洗浄済みの6インチ角、0.25インチ厚のフォトマスク用石英基板1上に従来から用いられている方法でエッチングストッパー層2としてアルミナ膜を約20nm成膜した。

【0097】次に前記同様の処理を行い、位相シフト層3として酸化珪素膜を約250nmで成膜した。

【0098】この後、(図12)に示すように、この膜にKrFエキシマレーザを80Hz、約30mJ/cm<sup>2</sup>で照射したところ、やはり(図10)に示すものと同様の波長650nmにピークを持つルミネセンスが観察された。

【0099】次にこの基板を真空チャンバ5に入れ、チャンバ内を約2.0×10<sup>-4</sup>Paの真空度にし、その後チャンバ中に化学的に不活性なアルゴンガスを約20SCCM流しながら300℃で1時間ほど加熱を行なった。この時の真空度は約2.0×10<sup>-1</sup>Paであった。

【0100】この後、この膜をチャンバから取りだし、再度(図12)に示すように、KrFエキシマレーザを80Hz、約30mJ/cm<sup>2</sup>で照射したところ、

(図11)に示すものと同様な波長650nmにピークを持つルミネセンスはほぼ完全に消滅し、しかも新たに他の波長でピークを持つルミネセンスは発生しなかった。

【0101】この後、通常の方法で、投影露光光に対し半透明な層6としてクロム膜を約35nm形成し、(図6(e))に示すようなルミネセンスの発生しない位相シフトマスクブランクが完成した。

【0102】

【発明の効果】以上詳細に説明してきたように、従来の技術によれば、波長248nmのKrFエキシマレーザを、基板上に形成された単に酸化珪素膜からなる位相

シフト層に対して照射することにより波長650nm付近にピークを持つルミネセンスが発生していた。つまり、KrFエキシマレーザの露光エネルギーが全てが露光の為に費やされておらず、ルミネセンスの発生として損失が生じていた。

【0103】しかし、本発明の位相シフトマスクおよびそれに用いるブランクおよびそれらの製造方法によれば、前記ルミネセンスが発生しないため、露光に要する光エネルギーのうちルミネセンスの発生の為に消費してしまう事による損失を抑止できるようになった。

【0104】このため、短波長の投影露光光源であるKrFエキシマレーザを用いた露光装置対応の位相シフトマスクとして、フォトファブ리케이션に使用することに際し、本来の露光性能を発揮させることが可能になった。さらには、構造欠陥のない位相シフト層を形成出来ることから、i線を光源とするステッパ等の露光装置用の位相シフトマスクおよびそのブランクとしても信頼性の高いものを作製することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の位相シフトマスクおよびその製造方法に係わる一実施例に関して、工程の概要を断面図を用いて順に示す説明図である。

【図2】本発明の位相シフトマスクおよびその製造方法に係わる別の一実施例に関して、工程の概要を断面図を用いて順に示す説明図である。

【図3】本発明の位相シフトマスクに用いるブランクおよびその製造方法に係わる一実施例に関して、工程の概要を断面図を用いて順に示す説明図である。

【図4】本発明の位相シフトマスクおよびその製造方法に係わる他の一実施例に関して、工程の概要を断面図を用いて順に示す説明図である。

【図5】本発明の位相シフトマスクおよびその製造方法に係わるまた別の一実施例に関して、工程の概要を断面図を用いて順に示す説明図である。

【図6】本発明の位相シフトマスクおよびその製造方法に係わる別の他の一実施例に関して、工程の概要を断面図を用いて順に示す説明図である。

【図7】本発明の位相シフトマスクに用いるブランクおよびその製造方法に係わる他の一実施例に関して、工程の概要を断面図を用いて順に示す説明図である。

【図8】本発明の位相シフトマスクに用いるブランクおよびその製造方法に係わる別の一実施例に関して、工程の概要を断面図を用いて順に示す説明図である。

【図9】本発明の位相シフトマスクに用いるブランクおよびその製造方法に係わるまた別の一実施例に関して、工程の概要を断面図を用いて順に示す説明図である。

【図10】従来の技術に係わる位相シフトマスクの一例に対して、その位相シフト層にKrFエキシマレーザを照射したときに発生するルミネセンスの分光曲線である。

【図11】本発明の位相シフトマスクおよびその製造方法に係わる一実施例に関して、その位相シフト層にKrFエキシマレーザーを照射したときに発生するルミネセンスの分光曲線である。

【図12】ルミネセンスの測定法の一例を模式的に示す説明図である。

【符号の説明】

1・・・透明基板

2・・・エッチングストッパー層

3・・・位相シフト層

4・・・遮光層

5・・・真空チャンバ

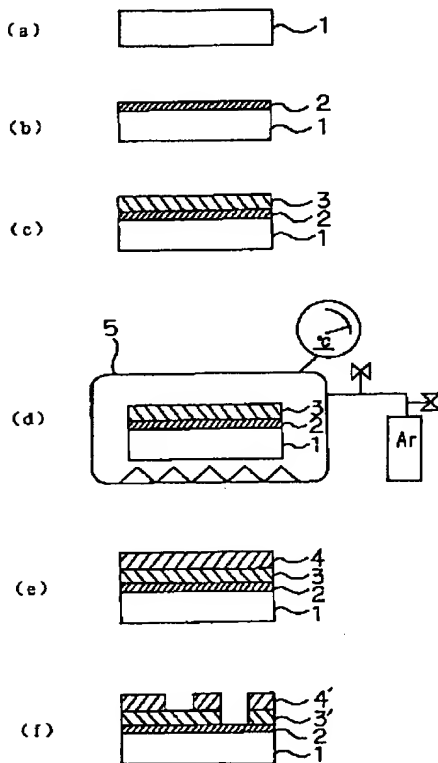
6・・・投影露光光に対し半透明な層

3'・・・位相シフトパターン

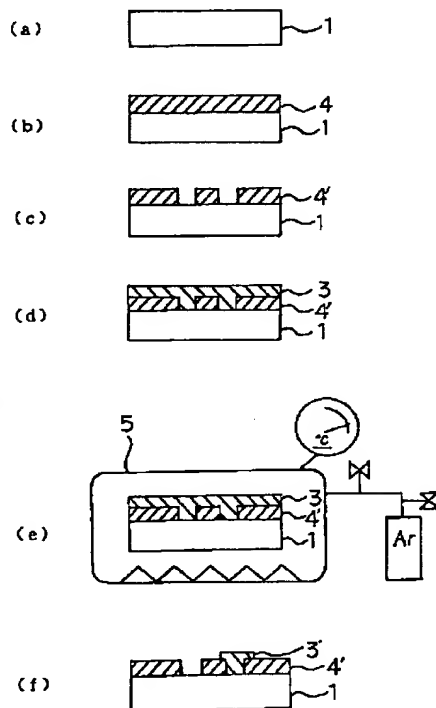
4'・・・遮光パターン

6'・・・投影露光光に対し半透明な層（パターン化されたもの）

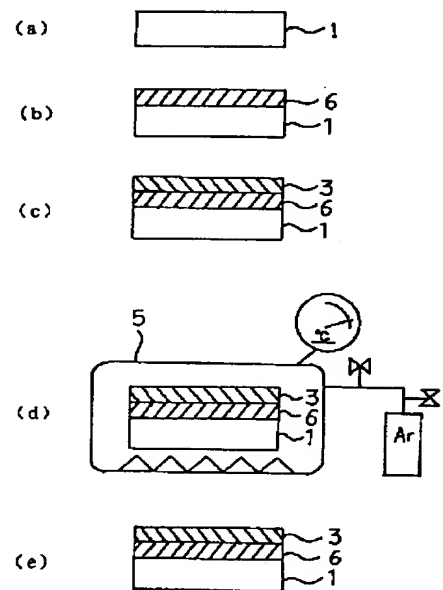
【図1】



【図2】

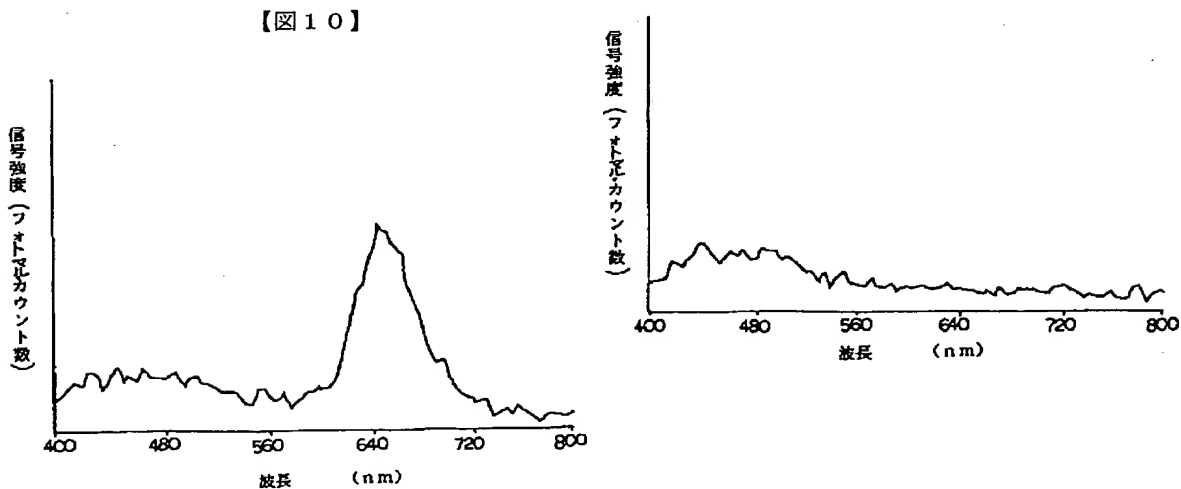


【図8】

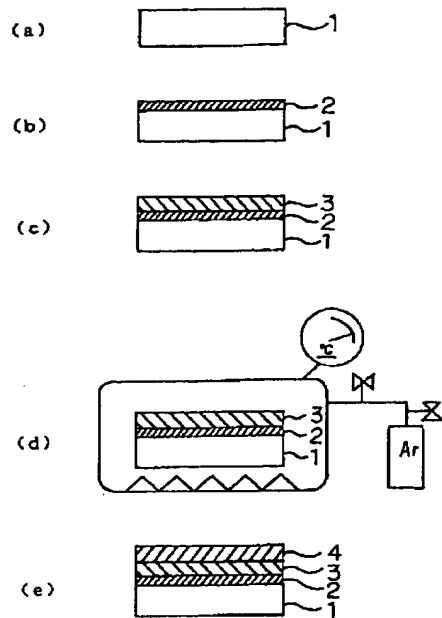


【図11】

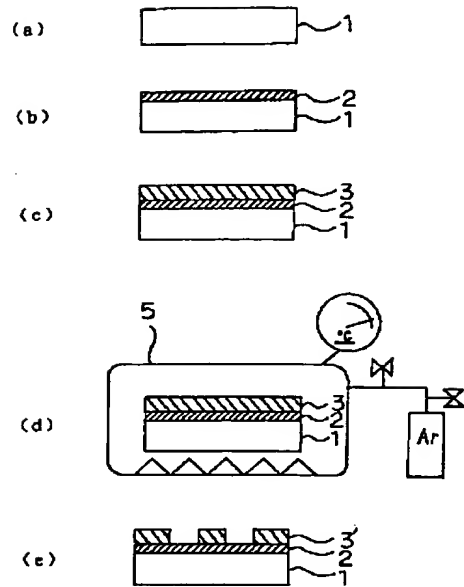
【図10】



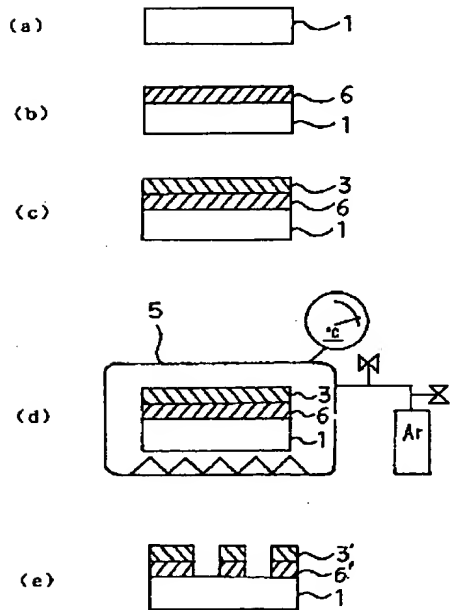
【図3】



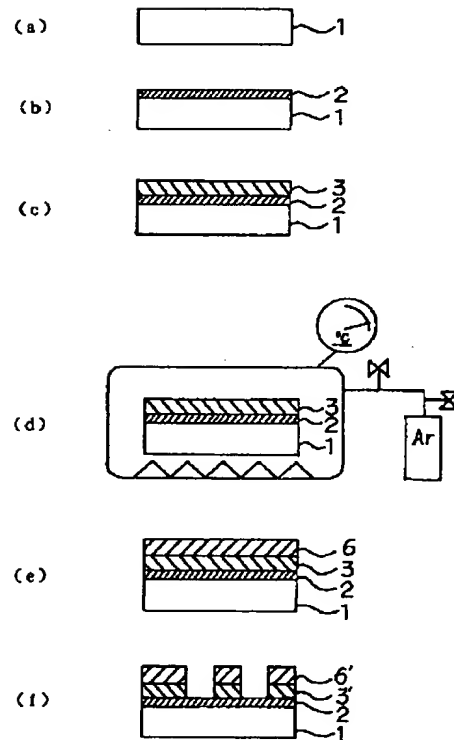
【図4】



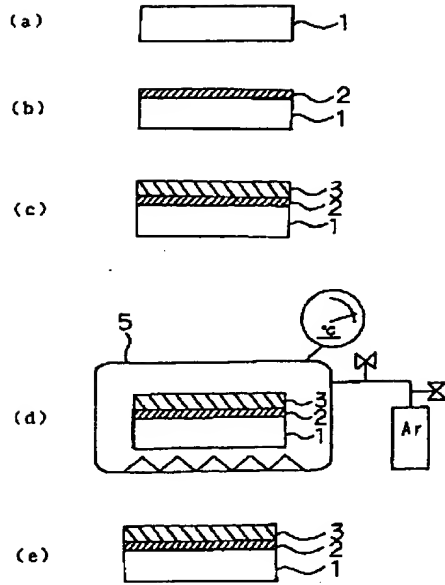
【図5】



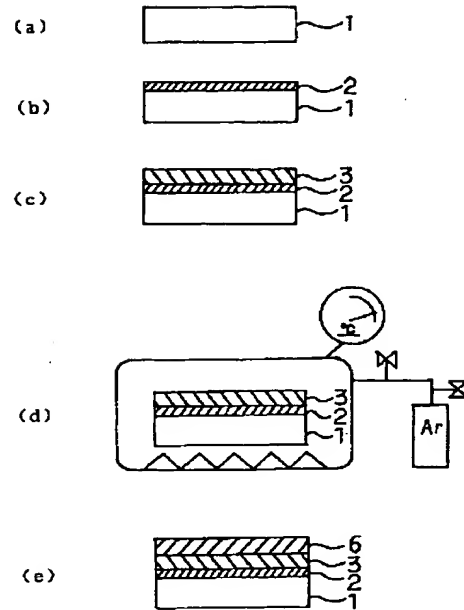
【図6】



【図7】



【図9】



【図12】

